

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT/JP00/01221

09/926033

22.03.00  
REC'D 19 MAY 2000

WIPO

PCT

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年10月 7日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第287298号

出 願 人

Applicant (s):

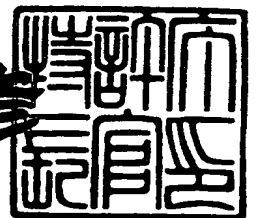
日立化成工業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 4月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3030456

【書類名】 特許願

【整理番号】 11100091

【提出日】 平成11年10月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/027

G03F 7/033

G03F 7/004

H05K 3/00

【発明の名称】 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 大橋 武志

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 石川 力

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100071559

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 邦彦

【電話番号】 03-5381-2409

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 55457号

【出願日】 平成11年 3月 3日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701905

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジスト  
パターンの製造法及びプリント配線板の製造法

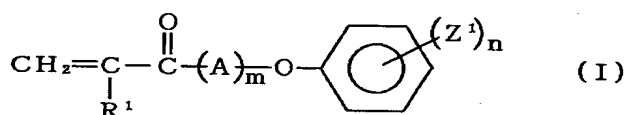
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含む  
カルボキシル基含有バインダーポリマー、

(B) 光重合開始剤及び

(C) 一般式 (I)

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を示し、Aは炭素数 2～6 のアルキレンオキサイド基を示し、 $\text{Z}^1$ はハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～14 のアリール基、アミノ基、炭素数 1～10 のアルキルアミノ基、炭素数 2～20 のジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、炭素数 1～10 のアルキルメルカプト基、アリル基、炭素数 1～20 のヒドロキシアルキル基、アルキル基の炭素数が 1～10 のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が 1～10 のアシル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基又は複素環を含む基を示し、m は 4～20 の整数であり、n は 0～5 の整数である)

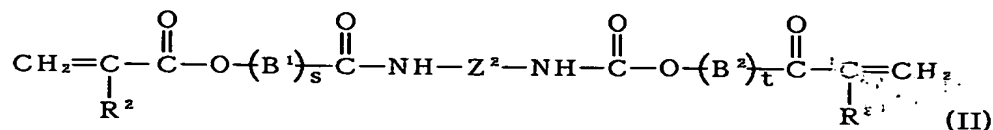
で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物

を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 (B) 成分の光重合開始剤が 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体である請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 (C) 成分が前記一般式 (I) で表される化合物及び一般式 (II)

【化 2】



(式中、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、各々独立に水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基を示し、 $\text{B}^1$ 及び $\text{B}^2$ は、各々独立に前記一般式 (I) における A と同意義であり、 $\text{Z}^2$ は炭素数 1～16 の炭化水素基を示し、 $s$  及び  $t$  は各々独立に 1～28 の整数である)

で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物を含有してなる請求項 1 又は 2 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 (A) 成分が、メタクリル酸 15～35 重量%、スチレン又はスチレン誘導体 10～35 重量%及び一般式 (III)

【化 3】



(式中、 $\text{R}^5$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^6$ は炭素数 1～12 のアルキル基を示す)

で表される単量体 30～75 重量%を共重合成分として得られるスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーである請求項 1、2 又は 3 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 (A) 成分が重量平均分子量が 30,000～80,000 のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーである請求項 1、2、3 又は 4 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】 (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分の配合割合が、(A) 成分及び (C) 成分の総量 100 重量部に対して、

(A) 成分が 40～70 重量部、

(B) 成分が 0.1～10 重量部、

(C) 成分が 30～60 重量部である請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の感光性

樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる感光性エレメント。

【請求項 8】 請求項 7 記載の感光性エレメントを、場合によって存在する保護フィルムを剥がしながら、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法。

【請求項 9】 請求項 8 記載のレジストパターンの製造法により、レジストパターンの製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、プリント配線板の製造分野において、エッチング、めっき等に用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物及びそれに支持体と保護フィルムを用いて得られる感光性エレメントが広く用いられている。

プリント配線板は、感光性エレメントを銅基板上に積層して、パターン露光した後、未露光部を現像液で除去し、エッチング又はめっき処理を施して、パターンを形成させた後、硬化部分を基板上から剥離除去する方法によって製造されている。

この未露光部の除去を行う現像液としては、炭酸ナトリウム溶液等を使用するアルカリ現像型が主流になっており、現像液は、通常、ある程度感光性樹脂組成物層を溶解する能力がある限り使用され、使用時には現像液中に感光性樹脂組成物が溶解又は分散される。



## 【0003】

近年のプリント配線板の高密度化に伴い、銅基板とパターン形成された感光性樹脂組成物層との接触面積が小さくなる為、感光性エレメントには、現像、エッチング又はめっき処理工程で優れた密着性、解像度、テント信頼性、耐薬品性等が要求される。

また、感光性樹脂組成物が溶解又は分散した現像液中の凝集物の発生が問題になっている。この凝集物は、現像液中に分散し、スプレーポンプ等により、再度現像されたプリント配線板上に付着し、その後のエッチングやめっき工程において、不要な欠陥を発生させる原因となっている。この欠陥の発生原因を防ぐためには、現像液中で感光性樹脂組成物の良好な分散安定性が必要とされる。

## 【0004】

耐薬品性を向上したレジストとして、例えば、スチレン系単量体を共重合したポリマーを用いたものが、特公昭55-38961号公報、特公昭54-25957号公報、特開平2-289607号公報、特開平4-347859号公報、特開平4-285960号公報等に記載されている。しかしながら、このレジストにおいては、最少現像時間が長く、解像度が悪化するという問題がある。

また、耐薬品性を向上させるのにイソシアヌレート環をもつ光重合性化合物の使用する方法が、特開昭60-77844号公報、特開昭62-290705号公報、特開昭60-14212号公報、特開昭59-222480号公報、特開平1-14190号公報、特開昭57-55914号公報、特開平5-216224号公報、特開平5-273754号公報等に記載されているが、硬化膜が固く、脆いという欠点がある。

## 【0005】

また、特開平7-128851号公報には、ビニルウレタン化合物を用いた感光性樹脂組成物が、テント信頼性が良好な感光性樹脂組成物として開示されている。

しかし、近年、プリント配線板の配線の高密度化、高精度化に伴い年々要求が厳しくなり、ビニルウレタン化合物を用いただけの感光性樹脂組成物では、より高解像度が得られないという問題がある。これは、ウレタン結合を有するイソシ

アネート残基部分が、現像性にあまり優れないことに起因していると推測される。

【0006】

また、特開平 8-179503 号公報には、分子中にエチレンオキサイド基及びプロピレンオキサイド基をブロック化した基として有する特定のウレタン化合物をエチレン性不飽和化合物として用いることにより、生物化学的酸素要求量及び化学的酸素要求量が低く、現像液中の感光性樹脂組成物の凝集性が少ない感光性樹脂組成物が得られることが記載されているが、オーバー現像時の密着性、最少現像時間の短縮に問題がある。

【0007】

また、特開平 5-232699 号公報には、アクリレート化合物を用いた感光性樹脂組成物が開示されているが、このアクリレート化合物を用いた感光性樹脂組成物は、親水性の極めて高いポリエチレングリコール鎖を有するために、現像性が優れ、高解像度を得られるが、ポリエチレングリコール鎖が単独であると、レジスト形状の悪化やエッチング時のラインギザ等の不具合が発生し、また、ポリプロピレングリコール鎖が単独であると、アルカリ現像液中で分離しやすく、スカムの発生の原因となり、基板に付着すると、ショート、断線の原因となる問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

請求項 1 記載の発明は、密着性及び低スカム性が極めて優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

請求項 2 記載の発明は、請求項 1 記載の発明の効果を奏し、密着性が極めて優れ、また、請求項 1 記載の発明の効果に加え、感度が極めて優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

請求項 3 記載の発明は、請求項 1 又は 2 記載の発明の効果を奏し、密着性が極めて優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】

請求項 4 記載の発明は、請求項 1、2 又は 3 記載の発明の効果を奏し、密着性

が極めて優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

請求項 5 記載の発明は、請求項 1、2、3 又は 4 記載の発明に加え、塗膜性及び解像度が極めて優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

請求項 6 記載の発明は、請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の発明の効果を奏し、密着性及び低スカム性が極めて優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

請求項 7 記載の発明は、密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れる感光性エレメントを提供するものである。

【0010】

請求項 8 記載の発明は、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れたレジストパターンの製造法を提供するものである。

請求項 9 記載の発明は、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れたレジストパターンを有するプリント配線板の製造法を提供するものである。

【0011】

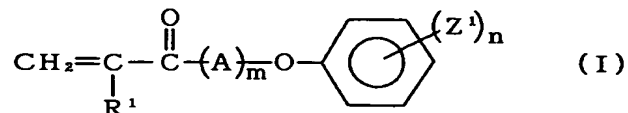
【課題を解決するための手段】

本発明は、(A) スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマー、

(B) 光重合開始剤及び

(C) 一般式 (I)

【化 4】



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基を示し、A は炭素数 2～6 のアルキレンオキサイド基を示し、 $\text{Z}^1$  はハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～14 のアリール基、アミノ基、炭素数 1～10 のアルキルアミノ基、炭素数 2～20 のジアルキルアミノ基、ニトロ基

、シアノ基、メルカプト基、炭素数1～10のアルキルメルカプト基、アリル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のアシル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は複素環を含む基を示し、mは4～20の整数であり、nは0～5の整数である)

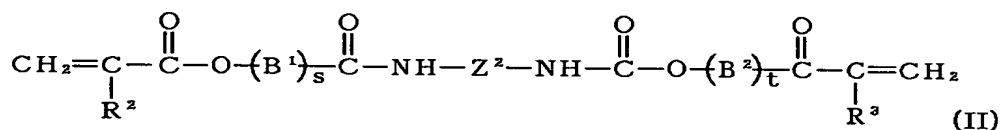
で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物を含有してなる感光性樹脂組成物に関する。

【0012】

また、本発明は、(B)成分の光重合開始剤が2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体である前記感光性樹脂組成物に関する。

また、本発明は、(C)成分が前記一般式(I)で表される化合物及び一般式(II)

【化5】



(式中、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $\text{B}^1$ 及び $\text{B}^2$ は、各々独立に前記一般式(I)におけるAと同意義であり、Zは炭素数1～16の炭化水素基を示し、s及びtは各々独立に1～28の整数である)

で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物を含有してなる前記感光性樹脂組成物に関する。

【0013】

また、本発明は、(A)成分が、メタクリル酸15～35重量%、スチレン又はスチレン誘導体10～35重量%及び一般式(III)

【化 6】



(式中、 $\text{R}^5$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^6$ は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示す)

で表される単量体 30 ～ 75 重量%を共重合成分として得られるスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーである前記感光性樹脂組成物に関する。

【0014】

また、本発明は、(A)成分が重量平均分子量が 30,000 ～ 80,000 のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーである前記感光性樹脂組成物に関する。

また、本発明は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の配合割合が、(A)成分及び(C)成分の総量 100 重量部に対して、

(A)成分が 40 ～ 70 重量部、

(B)成分が 0.1 ～ 10 重量部、

(C)成分が 30 ～ 60 重量部である前記感光性樹脂組成物に関する。

また、本発明は、前記感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる感光性エレメントに関する。

【0015】

また、本発明は、前記感光性エレメントを、場合によって存在する保護フィルムを剥がしながら、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法に関する。

また、本発明は、前記レジストパターンの製造法により、レジストパターンの製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法に関する。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の感光性樹脂組成物に含まれる成分について詳述する。

本発明における（A）成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーは、オーバー現像時の密着性及び解像度特性の見地から、スチレン誘導体又はスチレンを共重合成分として含む必要がある。

また、スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として0.1～35重量%含むことが好ましく、1～30重量%含むことがより好ましく、1.5～28重量%含むことが特に好ましい。この配合量が0.1重量%未満では、密着性が劣る傾向があり、35重量%を超えると剥離片が大きくなり、剥離時間が長くなる傾向がある。

【0017】

スチレン誘導体としては、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン等が挙げられ、また、これらのスチレン又はスチレン誘導体は、ベンゼン環がニトロ基、ニトリル基、アルコキシル基、アシル基、スルホン基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子等の官能基で置換されているもよく、メチル基、tert-ブチル基等の単一アルキル基で置換されていることが好ましい。密着性を見地からは、スチレン及びp-メチルスチレンが好ましい。これらのスチレン又はスチレン誘導体は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0018】

また、本発明における（A）成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーに含まれるスチレン又はスチレン誘導体を含む共重合体は、スチレン若しくはスチレン誘導体と共重合可能なカルボキシル基含有モノマー又はスチレン又はスチレン誘導体以外のビニルモノマーを含む。

## 【0019】

カルボキシル基含有バインダーポリマーとしては、例えば、アクリル酸、 $\alpha$ -ブROMOアクリル酸、 $\alpha$ -クロルアクリル酸、 $\beta$ -フリルアクリル酸、 $\beta$ -スチリルアクリル酸等のアクリル酸誘導体、メタクリル酸、 $\alpha$ -ブROMOメタクリル酸、 $\alpha$ -クロルメタクリル酸、 $\beta$ -フリルメタクリル酸、 $\beta$ -スチリルメタクリル酸等のメタクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマル酸、ケイ皮酸、 $\alpha$ -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸などが挙げられる。これらのカルボキシル基含有モノマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

## 【0020】

また、スチレン又はスチレン誘導体以外のビニルモノマーとしては、例えば、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレートアクリルアミド、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレートアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニル-n-ブチルエーテル等のビニルアルコールのエステル類、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。

## 【0021】

上記アクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、前記一般式(III)で表される化合物、これらの化合物のアルキル基に水酸基、エポキシ基、ハロゲン基等が置換したアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルなどが挙げられる。

前記一般式(III)中の $R^6$ としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基及びこれらの構造異性体が挙げられる。

## 【0022】

上記一般式(III)で表される単量体としては、例えば、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸プロピルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸ペンチルエステル、アクリル酸ヘキシルエステル、

アクリル酸ヘプチルエステル、アクリル酸オクチルエステル、アクリル酸 2-エチルヘキシルエステル、アクリル酸ノニルエステル、アクリル酸デシルエステル、アクリル酸ウンデシルエステル、アクリル酸ドデシルエステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸プロピルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸ペンチルエステル、メタクリル酸ヘキシルエステル、メタクリル酸ヘプチルエステル、メタクリル酸オクチルエステル、メタクリル酸 2-エチルヘキシルエステル、メタクリル酸ノニルエステル、メタクリル酸デシルエステル、メタクリル酸ウンデシルエステル、メタクリル酸ドデシルエステル等が挙げられる。

【0023】

また、本発明における (A) 成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーは、メタクリル酸 15～35 重量%、スチレン又はスチレン誘導体 10～35 重量%及び前記一般式 (III) で表される単量体 30～75 重量%を共重合成分として含むことが好ましい。

このメタクリル酸の配合量は、15～35 重量%とすることが好ましく、20～30 重量%とすることがより好ましく、23～26 重量%とすることが特に好ましい。この配合量が 15 重量%未満では最少現像時間が長くなり、作業性を悪化させる傾向があり、35 重量%を超えると密着性が低下する傾向がある。

【0024】

また、スチレン又はスチレン誘導体の配合量は 10～35 重量%とすることが好ましく、15～30 重量%とすることがより好ましく、20～25 重量%とすることが特に好ましい。この配合量が 10 重量%未満では、レジストが膨潤しやすいためオーバー現像時の密着性が低下する傾向があり、35 重量%を超えると最少現像時間が長くなり、作業性を悪化させる傾向がある。

また、前記一般式 (III) で表される単量体の配合量は 30～75 重量%とすることが好ましく、40～65 重量%とすることがより好ましく、49～57 重量%とすることが特に好ましい。この配合量が 30 重量%未満では、レジストが脆くなり、クロスカット性が悪化する傾向があり、75 重量%を超えると密着性が悪化する傾向がある。



## 【0025】

また、本発明における（A）成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーは、塗膜性及び解像度の見地から、重量平均分子量が30,000～80,000であることが好ましく、40,000～70,000であることがより好ましく、50,000～60,000であることが特に好ましい。この重量平均分子量が30,000未満では、塗膜性が悪化する傾向があり、80,000を超えると解像度が悪化する傾向がある。なお、本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算した値である。

## 【0026】

また、本発明における（A）成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーの酸価は90～500mgKOH/gであることが好ましく、90～300mgKOH/gであることが特に好ましい。この酸価が90mgKOH/g未満では、現像時間が遅くなる傾向があり、500mgKOH/gを超えると光硬化したレジストの耐現像液性が低下する傾向がある。

## 【0027】

本発明における（B）成分の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N，N′-テトラメチル-4，4′-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、N，N′-テトラエチル-4，4′-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4′-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン-1、2-エチルアントラキノ、フェナントレンキノンの芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2，4，5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1，7-ビス（9，9′-アクリジニル）ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシンなどが挙げられる。

## 【0028】

また、密着性及び感度の見地からは、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体が好ましく、例えば、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-イミダゾール二量体、2-(オ-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロフェニル)イミダゾール二量体、2-(オ-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-フルオロフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オ-ブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロp-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジブromoフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロナフチル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(m, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)イミダゾール二量体、2-(オ-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(オ-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(p-ブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オ-ブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オ-ブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テト

ラ（p-ヨードフェニル）イミダゾール二量体、2, 2'-ビス（m-ブロモフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス（m, p-ジブロモフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

## 【0029】

本発明における（C）成分の分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物中には、前記一般式（I）で表される化合物が必須成分として用いられる。

また、前記一般式（I）におけるAは炭素数2～6のアルキレンオキシド基を示し、例えば、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、イソプロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、ペンチレンオキシド基、ヘキシレンオキシド基等が挙げられるが、密着性の見地からエチレンオキシド基であることが好ましい。また、mは4～20の整数であり、スカム発生性及び耐現像液性を見地から、6～18の整数であることが好ましく、8～12の整数であることがより好ましい。

## 【0030】

上記イソプロピレンオキシド基におけるイソプロピレン基は、 $-CH(CH_3)CH_2-$ で表される基であり、前記一般式（I）中のイソプロピレンオキシド基において結合方向は、メチレン基が酸素と結合している場合とメチレン基が酸素に結合していない場合の2種があり、1種の結合方向でもよいし、2種の結合方向が混在してもよい。また、アルキレンオキシド基の繰り返し単位mが2以上の時、2以上のAは、各々同一でも相違していてもよく、Aが2種以上のアルキレンオキシド基で構成される場合、ランダムに存在してもよいし、ブロック的に存在してもよい。

## 【0031】

また、前記一般式（I）中の $Z^1$ は、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、アミノ基、炭素数1～10のアルキルアミノ基、炭素数2～20のジアルキルアミノ

基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、炭素数1～10のアルキルメルカプト基、アリル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のアシル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は複素環を含む基を示す。また、アルキル基の水素原子がハロゲン原子に置換されていてもよい。また、耐現像液性、現像性及び密着性を見地から、炭素数1～20のアルキル基であることが好ましく、炭素数4～14のアルキル基であることがより好ましい。また、 $n$ は0～5の整数であり、入手容易性及び現像性を見地から、1～3の整数であることが好ましい。 $n$ が2以上の場合、2以上の $Z^1$ は各々同一でも相違していてもよい。

## 【0032】

前記一般式(I)中の $Z^1$ のハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、アスタチン等が挙げられる。

前記一般式(I)中の $Z^1$ の炭素数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等が挙げられる。

前記一般式(I)中の $Z^1$ の炭素数3～10のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

## 【0033】

前記一般式(I)中の $Z^1$ の炭素数6～14のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられ、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アリル基、炭素数1～20のアルキル基等で置換されていてもよい。

前記一般式(I)中の $Z^1$ の炭素数1～10のアルキルアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基等が挙げられる。

前記一般式 (I) 中の  $Z^1$  の炭素数 2~20 のジアルキルアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等が挙げられる。

## 【0034】

前記一般式 (I) 中の  $Z^1$  の炭素数 1~10 のアルキルメルカプト基としては、例えば、メチルメルカプト基、エチルメルカプト基、プロピルメルカプト基等が挙げられる。

前記一般式 (I) 中の  $Z^1$  の炭素数 1~20 のヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシイソプロピル基、ヒドロキシブチル基等が挙げられる。

前記一般式 (I) 中の  $Z^1$  のアルキル基の炭素数が 1~10 のカルボキシアルキル基としては、例えば、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、カルボキシブチル基等が挙げられる。

## 【0035】

前記一般式 (I) 中の  $Z^1$  のアルキル基の炭素数が 1~10 のアシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基等が挙げられる。

前記一般式 (I) 中の  $Z^1$  の炭素数 1~20 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

前記一般式 (I) 中の  $Z^1$  の複素環を含む基としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、チアゾリル基、インドリル基、キノリル基等が挙げられる。

## 【0036】

また、一般式 (I) で表される化合物としては、例えば、ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシポリエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシポリプロピレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシポリプロピレン

オキシメタクリレート等が挙げられる。

【0037】

上記ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレートとしては、例えば、ノニルフェノキシテトラエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシペンタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシヘキサエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシヘプタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシオクタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシノナエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシデカエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシウンデカエチレンオキシアクリレート等が挙げられる。

【0038】

上記ノニルフェノキシポリエチレンオキシメタクリレートとしては、例えば、ノニルフェノキシテトラエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシペンタエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシヘキサエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシヘプタエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシオクタエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシノナエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシデカエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシウンデカエチレンオキシメタクリレート等が挙げられる。

【0039】

上記ブチルフェノキシポリエチレンオキシアクリレートとしては、例えば、ブチルフェノキシテトラエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシペンタエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシヘキサエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシヘプタエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシオクタエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシノナエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシデカエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシウンデカエチレンオキシアクリレート等が挙げられる。

【0040】

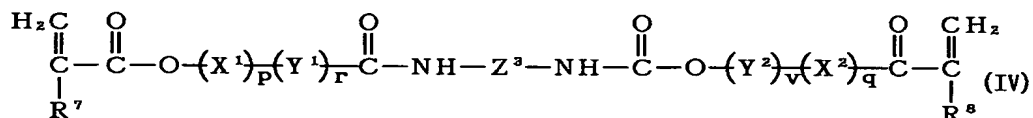
上記ブチルフェノキシポリエチレンオキシメタクリレートとしては、例えば、ブチルフェノキシテトラエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシペンタエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシヘキサエチレンオキシメタ

クリレート、ブチルフェノキシヘプタエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシオクタエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシノナエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシデカエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシウンデカエチレンオキシメタクリレート等が挙げられる。

# 【0041】

本発明における (C) 成分の分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物には前記一般式 (I) で表される化合物に加えて、可とう性の見地から、前記一般式 (II) で表される化合物を含有させることが好ましく、一般式 (IV)

# 【化7】



(式中、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ は前記一般式 (II) における $\text{R}^2$ と同意義であり、 $\text{Z}^3$ は前記一般式 (II) における $\text{Z}^2$ と同意義であり、 $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ はエチレンオキサイド基を示し、 $\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ は各々独立にプロピレンオキサイド基、イソプロピレンオキサイド基、ブチレンオキサイド基、ペンチレンオキサイド基又はヘキシレンオキサイド基を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 及び $v$ は各々独立に1～14の整数である) で表される化合物を含有させることがより好ましい。

# 【0042】

前記一般式 (II) 及び一般式 (IV) 中において、 $\text{R}^1$ は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示し、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。また、 $\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ の繰返し単位 $r$ 及び $v$ が2以上の時、2以上の $\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ は、各々同一でも相違していてもよく、2種以上の $\text{Y}^1$ 及び2種以上の $\text{Y}^2$ はランダムに存在してもよいし、ブロック的に存在してもよい。また、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ は、各々ランダムに存在してもよいし、ブロック的に存在してもよい。

# 【0043】

前記一般式 (II) 及び一般式 (IV) 中の $\text{Z}^2$ 及び $\text{Z}^3$ である炭素数1～16の炭

化水素基としては、例えば、エチレン基、ヘキシレン基、2-エチルヘキシレン基、トリメチルヘキシレン基、デシレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基、ビスシクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基などが挙げられる。

また、前記一般式 (II) 及び一般式 (IV) で表される化合物としては、例えば、新中村化学工業株式会社の商品名 UA-11、UA-13 等がある。

【0044】

また、前記一般式 (I)、一般式 (II) 及び一般式 (IV) で表される化合物以外の、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコール、多価アルコールに  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、2,2-ビス(4-(アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、グリシジル基含有化合物に  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタンモノマー、 $\gamma$ -クロロ- $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、 $\gamma$ -クロロ- $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -メタクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチル- $\beta'$ -アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチル- $\beta'$ -メタクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、 $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、 $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -メタクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0045】

上記多価アルコールに  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジアクリレート、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジアクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパ



ンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジアクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等が挙げられる。

## 【0046】

上記 $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸及びメタクリル酸が挙げられる。

上記2，2-ビス（4-（アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパンとしては、例えば、2，2-ビス（4-（アクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（アクリロキシトリエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（アクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（アクリロキシデカエトキシ）フェニル）等が挙げられる。

上記2，2-ビス（4-（メタクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパンとしては、例えば、2，2-ビス（4-（メタクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（メタクリロキシトリエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（メタクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（メタクリロキシデカエトキシ）フェニル）プロパン等が挙げられ、2，2-ビス（4-（メタクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパンは、BPE-500（新中村化学工業(株)製、製品名）として商業的に入手可能である。

## 【0047】

上記グリシジル基含有化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジル

エーテルトリメタクリレート、2, 2-ビス(4-アクリロキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)フェニル、2, 2-ビス(4-メタクリロキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)フェニル等が挙げられる。

上記ウレタンモノマーとしては、例えば、 $\beta$ 位にOH基を有するアクリルモノマー又はそれに対応するメタクリルモノマー、イソホロンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの付加反応物、トリス(メタクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネートヘキサメチレンジイソシアヌレート等が挙げられる。

#### 【0048】

上記アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。

上記メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。

これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

#### 【0049】

また、本発明における(A)成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーの配合量は、(A)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、40~70重量部とすることが好ましく、45~60重量部とすることがより好ましく、50~55重量部とすることが特に好ましい。この配合量が40重量部未満では、光硬化物が脆くなり、感光性エレメントとして用いた場合に塗膜性が劣る傾向があり、70重量部を超えると密着性、解像度が低下する傾向がある。

#### 【0050】

また、本発明における(B)成分の光重合開始剤の配合量は、(A)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、0.1~10重量部とすることが好ましく、1~8重量部とすることがより好ましく、2~5重量部とすることが特に

好ましい。この配合量が 0.1 重量部未満では、感度が不十分となる傾向があり、10 重量部を超えると、露光の際に組成物の表面での光の吸収が増大して内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

【0051】

また、本発明における (C) 成分の光重合性化合物の配合量は、(A) 成分及び (C) 成分の総量 100 重量部に対して、30～60 重量部とすることが好ましく、45～50 重量部とすることが特に好ましい。

【0052】

また、(C) 成分中に、前記一般式 (I) で表される化合物の配合量は、(A) 成分及び (C) 成分の総量 100 重量部に対して、3～20 重量部とすることが好ましく、5～20 重量部とすることがより好ましい。この配合量が 3 重量部未満では、スカム発生性が悪化し、且つ十分な感度が得られず、硬化膜の強度及び伸びが得られない傾向があり、20 重量部を超えると、十分な感度が得られない傾向がある。

【0053】

また、(C) 成分中に、前記一般式 (II) で表される化合物の配合量は、(A) 成分及び (C) 成分の総量 100 重量部に対して、5～40 重量部とすることが好ましく、7～30 重量部とすることがより好ましく、10～25 重量部とすることが特に好ましい。この配合量が 5 重量部未満では、十分な感度が得られず、硬化膜の強度及び伸びが得られない傾向があり、40 重量部を超えると、十分な感度が得られない傾向がある。

【0054】

また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、マラカイトグリーン等の染料、ロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤などを (A) 成分及び (C) 成分の総量 100 重量部に対して各々 0.01～20 重量部程度含有することができる。これらは、単独で又は 2 種類以上を組み合わせて使用される。

【0055】

本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N-ジメチルホルムアミド等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して固形分30～60重量%程度の溶液として塗布することができる。

【0056】

本発明の感光性樹脂組成物は、特に制限はないが、金属面、例えば、銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金、好ましくは銅、銅系合金、鉄系合金の表面上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いるか、感光性エレメントの形態で用いられることが好ましい。

【0057】

また、感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1～200 $\mu$ mであることが好ましく、1～100 $\mu$ mであることがより好ましく、1～30 $\mu$ mであることが特に好ましい。この厚みが1 $\mu$ m未満では工業的に塗工困難な傾向があり、100 $\mu$ mを超える場合には本発明の効果が小さく、また感度が不十分となる傾向があり、200 $\mu$ mを超えるとレジスト底部の光硬化性が悪化する傾向がある。液状レジストに保護フィルムを被覆して用いる場合は、保護フィルムとして、ポリエチレン、ポリプロピレン等の不活性なポリオレフィンフィルム等が用いられるが、感光性樹脂組成物層からの剥離性の見地から、ポリエチレンフィルムが好ましい。

【0058】

また、感光性エレメントは、支持体として、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等からなる重合体フィルム上に感光性樹脂組成物を塗布、乾燥することにより得られる。上記塗布は、ロールコータ、コンマコータ、グラビアコータ、エアナイフコータ、ダイコータ、バーコータ等の公知の方法で行うことができる。また、乾燥は、80～150℃、5～30分程度で行うことができる。

また、これらの重合体フィルムは、後に感光性樹脂組成物層から除去可能でな

くてはならないため、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質であったりしてはならない。これらの重合体フィルムの厚みは、1～100 $\mu\text{m}$ とすることが好ましく、1～30 $\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。この厚みが1 $\mu\text{m}$ 未満では、機械的強度が低下し、塗工時に重合体フィルムが破れるなどの問題が発生する傾向があり、30 $\mu\text{m}$ を超えると解像度が低下し、価格が高くなる傾向がある。

また、これらの重合体フィルムの一つは感光性樹脂組成物層の支持フィルムとして、他の一つは感光性樹脂組成物の保護フィルムとして感光性樹脂組成物層の両面に積層してもよい。

#### 【0059】

このようにして得られる感光性樹脂組成物層と重合体フィルムとの2層からなる本発明の感光性エレメントは、そのまま又は感光性樹脂組成物層の他の面に保護フィルムをさらに積層してロール状に巻きとって貯蔵される。

#### 【0060】

感光性エレメントを用いてレジストパターンを製造するに際しては、前記の保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光性樹脂組成物層を加熱しながら回路形成用基板に圧着することにより積層する方法などが挙げられ、密着性及び追従性を見地から減圧下で積層することが好ましい。積層される表面は、通常金属面であるが、特に制限はない。感光性樹脂組成物層の加熱温度は70～130℃とすることが好ましく、圧着圧力は、0.1～1.0MPa（1～10 $\text{kg}/\text{cm}^2$ ）とすることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。また、感光性樹脂組成物層を前記のように70～130℃に加熱すれば、予め回路形成用基板を予熱処理することは必要ではないが、積層性をさらに向上させるために、回路形成用基板の予熱処理を行うこともできる。

#### 【0061】

このようにして積層が完了した感光性樹脂組成物層は、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線が画像状に照射される。この際、感光性樹脂組成物層上に存在する重合体フィルムが透明の場合には、そのまま、活性光線を照射してもよく、また、不透明の場合には、当然除去する必要がある。

る。感光性樹脂組成物層の保護という点からは、重合体フィルムは透明で、この重合体フィルムを残存させたまま、それを通して、活性光線を照射することが好ましい。

活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものも用いられる。感光性樹脂組成物層に含まれる光重合開始剤の感受性は、通常紫外線領域において最大であるので、その場合は、活性光線の光源に紫外線を有効に放射するべきものを使用することが好ましい。

#### 【 0 0 6 2 】

次いで、露光後、感光性樹脂組成物層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去した後、アルカリ性水溶液等の現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により未露光部を除去して現像し、レジストパターンを製造する。

#### 【 0 0 6 3 】

現像液としては、アルカリ性水溶液等の安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられる。上記アルカリ性水溶液の塩基としては、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられる。

また、現像に用いるアルカリ性水溶液としては、0. 1 ～ 5 重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0. 1 ～ 5 重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0. 1 ～ 5 重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0. 1 ～ 5 重量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましい。

また、現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは9 ～ 1 1 の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。

また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。

現像の方式には、ディップ方式、スプレー方式等があり、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。

【0064】

現像後の処理として、必要に応じて60～250℃程度の加熱又は0.2～10 mJ/cm<sup>2</sup>程度の露光を行うことによりレジストパターンをさらに硬化して用いてもよい。

【0065】

現像後に行われる金属面のエッチングには塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液を用いることができるが、エッチファクタが良好な点から塩化第二鉄溶液を用いることが望ましい。

【0066】

本発明の感光性エlementを用いてプリント配線板を製造する場合、現像されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の表面を、エッチング、めっき等の公知方法で処理する。

上記めっき法としては、例えば、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっき等の銅めっき、ハイスローはんだめっき等のはんだめっき、ワット浴（硫酸ニッケル-塩化ニッケル）めっき、スルファミン酸ニッケルめっき等のニッケルめっき、ハード金めっき、ソフト金めっき等の金めっきなどがある。

次いで、レジストパターンは、通常、現像に用いたアルカリ性水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離される。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1～5重量%水酸化ナトリウム水溶液、1～5重量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。

また、レジストパターンが形成されたプリント配線板は、多層プリント配線板でもよい。

【0067】

【実施例】

次に、実施例により本発明を説明する。

実施例1及び比較例1～5

表1に示す配合割合で（A）成分を合成し、溶液を調整した。

【0068】

【表1】

表 1

		共重合性化合物	
		a	b
組 成 (重量%)	メタクリル酸	20	20
	スチレン	20	—
	メタクリル酸メチル	60	80
特 性	重量平均分子量	60,000	60,000

【0069】

表2に示す材料（B）成分、その他成分及び溶剤を混合し、これを表3に示す（A）成分、（C）成分を溶解させ、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0070】

【表2】

表 2

材 料		配 合 量
(B)成分	2-（o-クロロフェニル）-4,5-ジフェニル イミダゾール二量体	3.0g
	N, N' -テトラエチル-4,4' -ジアミノベン ゾフェノン	0.2g
そ の 他 成 分	ロイコクリスタルバイオレット	0.5g
	マラカイトグリーン	0.05g
溶 剤	アセトン	10.0g
	トルエン	10.0g
	メタノール	3.0g
	N-ジメチルホルムアミド	3.0g



【0071】

【表 3】

(単位: g)

表 3

材 料	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A) 成分								
a	60	60	60	60	60	-	-	-
b	-	-	-	-	-	60	60	60
ノニルフェノキシオクタエチレンオキシ アクリレート	10	10	-	-	-	10	-	10
(C) 成分								
ノニルフェノキシエチレンオキシアクリ レート	-	-	10	-	-	-	-	-
EO, PO変性ウレタンジメタクリ *1 レート	10	-	10	10	10	10	10	-
$\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -メタク リロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート	-	-	-	10	-	-	-	-
2, 2-ビス(4-(メタクリロキシ ペンタエトキシ)フェニル)プロパン	20	30	20	20	30	20	30	30

\*1: 一般式 (IV) において、R' 及び R'' がメチル基を示し、X' 及び X'' がエチレンオキシド基を示し、  
Y' 及び Y'' がイソプロピルオキシド基を示し、Z' がヘキシレン基を示し、p 及び q が 1 であり、  
r 及び v が 9 である化合物

【0072】

得られた感光性樹脂組成物の溶液を 16  $\mu$ m 厚のポリエチレンテレフタレート

フィルム（帝人(株)製、GSタイプ）上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥して感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は20  $\mu\text{m}$ であった。

【0073】

次に、銅箔（厚さ35  $\mu\text{m}$ ）を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板（日立化成工業(株)製、商品名MCL-E-61）の銅表面を#600相当のブラシを持つ研磨機（山啓(株)製）を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥し、得られた銅張積層板を80℃に加温し、その銅表面上に前記感光性樹脂組成物層を120℃、0.4 MPa（4 kgf/cm<sup>2</sup>）でラミネートした。

【0074】

その後、高圧水銀灯ランプを有する露光機（オーク(株)製）HMW-590を用い、ネガとしてストーファー21段ステップタブレットを有するフォトツールと、密着性評価用ネガとして、ライン幅／スペース幅が10／10～50／50（単位： $\mu\text{m}$ ）の配線パターンを有するフォトツールを用いて、現像後の残存ステップ段数が7となるエネルギー量で露光した。次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30℃で1重量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレーすることにより現像した。ここで密着性は、現像後に密着していた細線のライン幅の最も小さい値により評価した。密着性の評価は、数値が小さいほど良好な値である。

【0075】

また、スカムは、得られた感光性エレメントの感光性樹脂組成物層だけを、0.2 m<sup>2</sup>取り出し、1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液に加え、攪拌機で常温で2時間攪拌し、得られたエマルジョンに所定量のポリプロピレン系消泡剤を0.1重量%になるように添加し、更に30分間攪拌して1昼夜放置した後、スカム発生の有無を観察した。結果をまとめて表4に示した。

【 0 0 7 6 】

【表 4】

表 4

	密 着 性	ス カ ム 発 生
実施例 1	2 0	無
実施例 2	2 5	無
比較例 1	2 0	有
比較例 2	2 0	有
比較例 3	2 0	有
比較例 4	3 0	無
比較例 5	3 0	有
比較例 6	3 5	無

【 0 0 7 7 】

【発明の効果】

請求項 1 記載の感光性樹脂組成物は、密着性及び低スカム性が極めて優れ、液状レジスト及び感光性エレメントとしての用途に極めて好適である。

請求項 2 記載の感光性樹脂組成物は、請求項 1 記載の発明の効果を奏し、密着性が極めて優れ、また、請求項 1 記載の発明の効果に加え、感度が極めて優れ、液状レジスト及び感光性エレメントとしての用途に極めて好適である。

請求項 3 記載の感光性樹脂組成物は、請求項 1 又は 2 記載の発明の効果を奏し、密着性が極めて優れ、液状レジスト及び感光性エレメントとしての用途に極めて好適である。

【 0 0 7 8 】

請求項 4 記載の感光性樹脂組成物は、請求項 1、2 又は 3 記載の発明の効果を奏し、密着性が極めて優れ、液状レジスト及び感光性エレメントとしての用途に極めて好適である。

請求項 5 記載の感光性樹脂組成物は、請求項 1、2、3 又は 4 記載の発明に加え、塗膜性及び解像度が極めて優れ、液状レジスト及び感光性エレメントとしての用途に極めて好適である。

請求項 6 記載の感光性樹脂組成物は、請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の発明の効果を奏し、密着性及び低スカム性が極めて優れ、液状レジスト及び感光性エレメントとしての用途に極めて好適である。

【0079】

請求項 7 記載の感光性エレメントは、密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れるものであり、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用である。

請求項 8 記載のレジストパターンの製造法は、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れるレジストパターンの製造法である。

請求項 9 記載のプリント配線板の製造法は、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れるプリント配線板の製造法である。

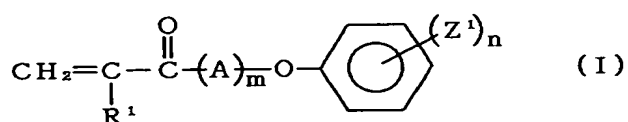
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 密着性及び低スカム性が極めて優れる感光性樹脂組成物、密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れる感光性エレメント、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れたレジストパターンの製造法並びにこのレジストパターンを有するプリント配線板の製造法を提供する。

【解決手段】 (A) スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマー、(B) 光重合開始剤及び(C) 下記一般式(I) で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物を含有してなる感光性樹脂組成物、この感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる感光性エレメント、この感光性エレメントを、場合によって存在する保護フィルムを剥がしながら、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法並びにこのレジストパターンの製造法により、レジストパターンの製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法。

【化 1】



特平 1 1 - 2 8 7 2 9 8

【選択図】

なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 4 5 5 ]

1. 変更年月日 1 9 9 3 年 7 月 2 7 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号  
氏 名 日立化成工業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**